ÜBER HÖHERE POLYTHIONSÄUREN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der naturwissenschaftlichen Fakultät
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main.

KARL GIELES
Steinheim am Main

1954

D 30

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Im Jahre 1928 fanden E. Weitz und F. Achterberg [1] eine zuverlässige Darstellungsweise für das Kaliumhexathionat (Zersetzung eines Gemisches von Kaliumthiosulfat und Kaliumnitrit durch konz. HCl bei −10° C). Zur selben Zeit stellten sie fest, daß bei der Darstellung von Pentathionaten nach F. Foerster und C. Centner [2] (Zersetzung von Thiosulfat durch HCl bei Gegenwart von Arsenit) höhere Polythionate mit bis zu 12 Schwefelatomen gebildet werden.

Neuerdings geben M. Goehring und U. Feldmann [3] ein Verfahren zur Darstellung von Hexathionat an, das auf der Zersetzung von Natriumthiosulfat durch konz. HCl bei Gegenwart von S_2Cl_2 beruht und wobei nahezu quantitativ Hexathionat gebildet werden soll.

Wie wir fanden, hat das so erhaltene Polythionat die Bruttozusammensetzung $K_2S_6O_6$ (Pseudohexathionat); bei der fraktionierten Fällung mit Benzidinhydrochlorid zeigt sich jedoch, daß ein kompliziertes Kaliumpolythionatgemisch mit bis zu ca. 20 Schwefelatomen vorliegt.

In Abänderung der Arbeitsvorschrift von M. Goehring und U. Feldmann haben wir zur Neutralisation des öligen Konzentrates an Stelle von alkoholischer Kalilauge Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumazetat und auch festes Kaliumbikarbonat verwendet. Wir mußten hierbei ebenfalls die Feststellung machen, daß kein einheitliches Hexathionat, sondern ein kompliziertes Polythionatgemisch mit bis zu ca. 20 Schwefelatomen entsteht. Durch Umkristallisieren aus verdünnter HCl kann dieses Polythionatgemisch bei ca. 80° C in eine leichter lösliche, schwefelärmere und in eine schwerer lösliche, schwefelreichere Polythionatfraktion zerlegt werden.

Bei der weiteren Abänderung der Vorschrift von M. Goehring und U. Feldmann, wobei an Stelle von Natriumthiosulfat das bedeutend leichter lösliche Kaliumthiosulfat verwendet wurde, erhielten wir in überwiegender Menge ein Kaliumpolythionatgemisch mit ca. 20 – 40 Schwefelatomen, das sich sofort nach der Vereinigung der Ausgangslösungen als ein

schwefelähnlicher Niederschlag ausscheidet. Die Lösungen der Natriumsalze dieser hohen Polythionate (erhältlich durch Permutieren mit gesättigten NaCl-lösungen) sind in ihrem chemischen Verhalten den hydrophilen Schwefel-Solen weitgehend ähnlich. Hydrophile Schwefelsole entstehen bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf ca. 6 n–Natriumthiosulfatlösungen; sie wurden besonders eingehend von S. Odén untersucht.

Die Kolloid-Natur der Odén'schen Schwefelsole macht die Annahme erforderlich, daß sich die Polythionatmoleküle zu Micellen zusammenschließen. Bei der Analyse der Odén-Sole und deren Koagulaten fanden wir, daß es sich um die Natriumsalze höherer Polythionsäuren im Bereich von ca. 40 bis etwa 150 Schwefelatomen handelt. Vom Kaliumthiosulfat ausgehend sind keine Odén-Sole erhältlich. Die Odén-Sole mit ca. 40-60 Schwefelatomen sind von intensiv gelber Farbe und klar-durchsichtig, die darauffolgenden Sole werden mit steigendem Schwefelgehalt trüber und undurchsichtig.

Beim Schütteln von Polythionatlösungen mit metallischem Quecksilber erfolgt Totalabbau, wobei als Endprodukte Quecksilbersulfid und Alkalibisulfat entstehen. Die Odén-Sole werden gleichfalls in dieselben Abbauprodukte zerlegt, wobei allerdings dem hohen Schwefelgehalt der Sole entsprechend viel HgS neben wenig Alkalibisulfat gebildet wird.

Die Reihe der Polythionsäuren geht also viel höher hinauf als man bisher gedacht hat und es besteht somit eine kontinuierliche Reihe von Polythionsäuren, von $H_2S_3O_6$ bis über $H_2S_{150}O_6$.

1) E. Weitz u. F. Achterberg, Ber. 61, 399 (1928)
2) F. Foerster u. C. Centner, Z.f.anorg.Ch. (1926), S.48
3) M. Goehring u. U. Feldmann, ebenda (1948), S.223

Lebenslauf.

Ich, Karl Gieles, wurde am 8. 3. 1925 in Steinheim a.M. als Sohn des Postschaffners Emil Gieles und seiner Ehefrau Eva, geb. Bayer, geboren. Ich besuchte die Hindenburg-Oberschule in Offenbach a.M. bis zum Reifevermerk. Als ehemaliger Wehrmachtangehöriger unterzog ich mich 1946 an der Hohen Landesschule zu Hanau der Reifeprüfung.

An der Universität Frankfurt a.M. studierte ich Chemie. Im Sommersemester 1949 bestand ich die Diplom-Vorprüfung und im Sommersemester 1951 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker an der Universität Frankfurt a.M.

Ich beendete mein Studium an der Universität Frankfurt a.M. am 22.2.1954 mit der mündlichen Doktorprüfung.

1. Referent: Prof. Dr. E. Weitz
2. Referent: Prof. Dr. P. Royen

Tag der mündlichen Prüfung:
22. 2. 1954.

57/10 x1